

特 許 願 (3) 後記号なし

昭和47年4月16日

特許庁長官 井土武久殿

1 発明の名称

エビハロヒドリン系弾性体の共加硫方法

2 発明者

住所 神奈川県横浜市磯見平 13-8-502

氏名 伊 藤 勲 (ほか2名)

3 特許出願人

住所 東京都港区芝大門 1丁目15番9号

名称 (200) 昭和電工株式会社

代表者 鈴木 浩 雄

4 代理人

郵便番号 105

住所 東京都港区芝大門 1丁目15番9号

昭和電工株式会社内

氏名 (7118) 弁護士 鈴木 杏一

(1)

方式
審査

47 047713

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 49-13251

③公開日 昭49.(1974)2.5

②特願昭 47-42213

②出願日 昭47.(1972)5.16

審査請求 未請求 (全10頁)

庁内整理番号

⑤2日

4714 45
4460 48
4267 48

250048
2504271
2500823

明 細 書

1 発明の名称

エビハロヒドリン系弾性体の共加硫方法

2 特許請求の範囲

エビハロヒドリンとエチレン性不飽和エポキシイドまたはエビハロヒドリンとエチレン性不飽和エポキシイドおよびアルキレンオキサイドから製造されたエビハロヒドリン系弾性体と天然または合成ゴムからなる弾性体組成物100重量部を0.1~5.0重量部(加硫する硫黄の量に換算して)の硫黄および/または硫黄放出型化合物ならびに0.1~2.0重量部のスルフエンアミド系化合物および/またはジチオカルバメート系化合物からなる加硫系の存在下で加硫することを特徴とするエビハロヒドリン系弾性体の共加硫方法。

3 発明の詳細な説明

本発明はエビハロヒドリンとエチレン性不飽和エポキシイドまたはエビハロヒドリンとエチレン性不飽和エポキシイドおよびアルキレンオキサイドから製造されたエビハロヒドリン系弾性体と天

然または合成ゴムからなる弾性体組成物100重量部を0.1~5.0重量部(加硫する硫黄の量に換算して)の硫黄および/または硫黄放出型化合物ならびに0.1~2.0重量部のスルフエンアミド系化合物および/またはジチオカルバメート系化合物からなる加硫系の存在下で加硫することを特徴とするエビハロヒドリン系弾性体の共加硫方法に関する。

プロビレンオキサイドのときアルキレンオキサイド単独を開環重合することにより得られる重合体またはアルキレンオキサイドとアリルグリンジルエーテルを共重合することにより得られる共重合体はゴム状特性を有し、硫黄または有機パーオキシドを加硫剤として用いて加硫する方法が知られている(たとえば 米国特許第3345347号明細書参照)。しかし得られる加硫物は耐油性、耐熱性および高温時の圧縮永久変に乏しいため、高温時の用途を目的とした加硫法は必要なく、亜鉛革-スチアリン酸-硫黄-加硫促進剤の組合せで加硫が一般に行なわれる。

一方、エビクロロヒドリンのときエビハロヒ

ドリン開環重合することにより得られる重合体は同様にゴム状特性を有し、耐油性、耐熱性、耐寒性、耐ガス透過性にすぐれているが、加硫速度が遅く、短時間の一次加硫では実用的な物性を有する加硫弾性体を得ることはできない。また前加硫反応（スコーク性）が激しく、加工上の安全性に乏しい。またこのエビハロヒドリン系重合体は耐熱的用途が主であるが、亜鉛亜配合のエビハロヒドリン系重合体の加硫物は高温時の熱劣化が激しく、耐熱的用途には使用できない。さらに、高温時の圧縮永久歪を改良された配合が要求されるが、アルキレンオキサイド系弾性体（たとえばプロピレンオキサイドとアリルグリシジルエーテルとの共重合弾性体）の加硫系での高硫黄配合は高温時の圧縮永久歪を考えると好ましくない。その上、銅銀ハログンの存在は塩素反応型の促進剤を好ましくないものとしている。すなわちこれらの促進剤は反応速度に温度依存性が小さく、低温で反応し、前加硫の原因となると同時に高温でも反応速度が遅く、短時間加硫物の圧縮永久歪を悪化させ

ている。

これに対し、エビハロヒドリンとエチレン性不飽和エポキシドから製造された弾性体（以下「エビハロヒドリン共重合弾性体」と云う）およびエビハロヒドリンとエチレン性不飽和エポキシドおよびアルキレンオキサイドから製造された弾性体（以下「エビハロヒドリン三元系弾性体」と云う）は耐油性、耐熱性、耐ガス透過性、耐オゾン性、低温特性および接着性がすぐれているため、広く用いられている。しかしながら、エビハロヒドリンを含有する弾性体は炭素-炭素結合構造を有する重合体に比べ不安定であるから、通融な条件で加硫することが不可能である。

上記のエビハロヒドリン共重合弾性体またはエビハロヒドリン三元系弾性体は前記のごとき特性を有しているため、工業上特に特殊な弾性体として有望である。しかしながら、ゴム状物の一般的な加硫剤である硫黄-2-メルカプトイミダゾリン系で加硫した場合、その弾性体が有する耐熱性が必ずしも満足に発揮されない。たとえば、150

℃にて空気浴中にて老化試験を行なつたところ、前記加硫系で得られる加硫物は引張強度、伸び率などの低下が激しい。

エビハロヒドリン系弾性体の欠点である加硫特性、耐摩耗性を改良する方法として硫黄と加硫しうる他のゴム状物を混合し、この混合物を硫黄系の加硫剤を用いて共加硫する方法が提案されている（たとえば 特公昭 43-18441 号公報、特公昭 46-56463 号公報）。しかしながら、これらの共加硫の方法は加硫後の引張特性などの1次的物性に合致するような加硫剤の量を使用する必要がある。たとえば、2種のゴム状物からなる混合物を共加硫する場合に、その溶解分配率的な考慮を行なつた量の2-メルカプトイミダゾリンを使用していた。すなわち1種の弾性体（たとえば硫黄により加硫可能な弾性体）の加硫を促進するために、他の弾性体（たとえばエビハロヒドリン系弾性体）に対して加硫剤との作用を与えないかまたは弱い作用しか与えない薬品を配合する必要があり、その結果使用する全体の加硫剤が多くな

り、しかも短い加硫時間の範囲内で反応しえない加硫剤が一次加硫後のゴム配合物に多量に存在す結果となり、これが共加硫弾性体を長時間高温下において使用する場合、圧縮永久歪、伸びおよび引張強度などの機械的特性が著しく低下させている。硫黄-2-メルカプトイミダゾリン系加硫剤を使用した場合、弾性体と加硫剤、加硫促進剤およびその他の添加剤（配合薬品）をロールミルまたはパンバリーミキサーで混練する際、混練時において発生する熱により高い温度に達した時加硫反応がおこり、すなわちある温度以上になつた時前加硫の現象がおこり、その後の加硫成形作業時の流れの不良などの原因となることがある。したがって、混練時においてその温度に達しないように充分に注意を払わなくてはならない。

本発明者らはエビハロヒドリン系弾性体と他の弾性体の混合物の共加硫方法について種々探索した結果、エビハロヒドリンとエチレン性不飽和エポキシドまたはエビハロヒドリンとエチレン性不飽和エポキシドおよびアルキレンオキサイド

から製造されたエビハロヒドリン系弾性体と天然または合成ゴムからなる弾性体の混合物を硫黄および／または硫黄放出型化合物ならびにスルフェンアミド系化合物および／またはジチオカルバメート系化合物からなる加硫系の存在下で加硫することにより耐油性、耐寒性がすぐれているばかりでなく、特に耐熱性ならびに高温時の圧縮永久歪および機械的特性（たとえば 引張特性、伸び）がすぐれている共加硫物が得られることを見出し本発明方法に到達した。

さらに、本発明で得られる共加硫物はエビハロヒドリン系弾性体の欠点である加硫特性、耐摩耗性および加工性が他の弾性体を配合することにより改良され、また硫黄を含む加硫剤を使用するにもかかわらず、ロールミルまたはバンバリーミキサーで混練するときほとんど前加硫をしない。

本発明方法によればエビハロヒドリン系弾性体と他の弾性体を共加硫する際、同一の加硫剤を使用するため加硫剤、加硫促進剤および配合薬品の量が少なくてよく、得られる共加硫物の引張特性

のごとき機械的特性ならびに耐熱性、圧縮永久歪などがすぐれている。

本発明において使用するエビハロヒドリン系共重合弾性体およびエビハロヒドリン三元系弾性体は分子中で不飽和結合の含有率が低く、低不飽和弾性体であるにもかかわらず、本発明方法で使用する硫黄を含む加硫剤で加硫することにより加硫速度が比較的速いアクリロニトリル-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、ステレン-ブタジエンゴムおよび天然ゴムのごとき不飽和基を分子中に比較的多く含有する弾性体とともに容易に加硫することができる。

さらに、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、ステレン-ブタジエンゴムのごとき分子中に不飽和基を比較的多く含有する弾性体のみならず、エチレン-プロピレン-ジエン三元系ゴム、シス-ポリブタジエン、イソブレン-イソプレン共重合ゴム、およびプロピレン-アリルグリシジルエーテル共重合ゴムのごとき不飽和基が分子中に比較的少ない弾性体とも特殊な操

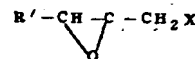
作を施す必要もなく、いずれもすぐれた特性を有する共加硫物が得られる。

本発明において使用するエビハロヒドリン系共重合弾性体はエビハロヒドリンを80～99モル多およびエチレン性不飽和エポキシサイドを20～1モル多含有するものであり、特にエビハロヒドリンを90～98.5モル多およびエチレン性不飽和エポキシサイドを10～1.5モル多含有する弾性体が好適である。エチレン性不飽和エポキシサイドが10モル多以下であれば加硫特性、引張特性などが劣り、20モル多以上であれば加硫特性、圧縮永久歪などは良好であるが、耐熱特性、特に伸びの低下が激しい。

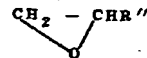
一方、エビハロヒドリン三元系弾性体はエビハロヒドリン、エチレン性不飽和エポキシサイドおよびアルキレンオキシサイドから製造された弾性体であり、エビハロヒドリンは少なくとも30モル多含有し、アルキレンオキシサイドは多くとも65モル多含有するものであり、特にエビハロヒドリンを75～45モル多、エチレン性不飽和エポキシサイドを10～1モル多およびアルキレンオキシサイドを20～55

モル多含有する三元系弾性体が好適である。

上記エビハロヒドリン系共重合弾性体およびエビハロヒドリン三元系弾性体に含まれるエビハロヒドリンは一般式



（ここで、R' は水素またはメチル基、Xは塩素または臭素）で示され、エビクロロヒドリン、β-メチルエビクロロヒドリンおよびエビブロムヒドリンがあげられるが、特にエビクロロヒドリンが好適である。エチレン性不飽和エポキシサイドは一般式



（ここで R'' はエチレン性不飽和基を有する基）であり、不飽和グリシジルエーテル類（たとえばビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキシルエーテル、O-アリルフエニルグリシジルエーテル）、ジエンまたはポリエンのモノエポキシサイド類（たとえばブタジエンモノエポキシサイド、クロロブレンモノエポキシサイド、4,5-エポキシ-2-ペンテン、

5,4-エポキシ-1-ビニルシクロヘキセン, 1,2-エポキシ-5,9-シクロデカジエン)およびエチレン性不飽和カルボン酸のグリシジルエステル類(たとえばグリシジルアクリレート, グリシジルメタクリレート, グリシジルクロトネート, グリシジル4-ヘプタノエート, グリシジル2,4-ジメチルペンタノエート, グリシジルスルベート, グリシジリノレート, 3-シクロヘキセンカルボン酸もしくは4-メチル-3-シクロヘキセンカルボン酸のグリシジルエステル, 3-シクロヘキセンカルボン酸のグリシジルエステル, グリシジルアビエナート, グリシジル4-メチル-3-ペンタノエート)などがあげられる。

エビハロヒドリン三元系弾性体の一成分であるアルキレンオキサイドは一般式 $\text{CH}_2 - \text{CHR}'''$



(ここで R''' は水素, メチル基のとき低級アルキル基またはフェニル基)であり, エチレンオキサイド, プロピレンオキサイド, ブテン-1オキサイド, ステレンオキサイド, メチルグリシジ

ルエーテル, フェニルグリシジルエーテル, オクタブセン-1オキサイドがあげられるが, 特にエチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイドが好適である。

前記エビハロヒドリン系共重合弾性体およびエビハロヒドリン三元系弾性体はその成分であるエビハロヒドリン, エチレン性不飽和エポキシドおよびアルキレンオキサイドは各成分をそれぞれ単独で使用してもよく併用してもよいが, 併用した場合, その成分の総和が前記の配合割合内に限定すべきである(たとえばアルキレンオキサイドとしてエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドを併用した三元系弾性体を使用する場合, その弾性体のうち, アルキレンオキサイドの総和は65モル%以下でなければならない)。

前記エビハロヒドリン系共重合体およびエビハロヒドリン三元系弾性体はそれぞれ公知の方法で製造することができる。その一例として, 有機アルミニウム化合物のとき有機金属化合物と水, キレート剤またはカルボン酸の金属塩からなる触

媒系を用いて重合することにより得られるが, 前記触媒系にさらにアセチルアセトン, テトラヒドロフラン, 脂肪族エーテルまたはアミノ化合物を加えて共重合することにより一層重合速度の増加および平均分子量の大きい重合体を得られる。

重合反応は不活性液状有機希釈剤(たとえばジエチルエーテル, クロルベンゼン, ベンゼン, ローヘプタン, トルエン)の存在下で行なわれるが, 塊状重合で行なうことも可能である。

重合温度は一般には-80~250℃であり, 大気圧または自生圧で重合される。

上記の方法で製造されたエビハロヒドリン系共重合弾性体またはエビハロヒドリン三元系弾性体は無定形の線状重合体であり, 主鎖は3員環エーテルの開環重合が与えるポリエーテル構造をとり, 不飽和基は側鎖グループに存在する。

本発明においてエビハロヒドリン系弾性体と共加硫する他の弾性体は一般に硫黄加硫可能な弾性体であり, たとえば, ブタジエンゴム, ステレン-ブタジエンゴム, アクリロニトリル-ブタジ

エンゴムのとき乳重合によつて得られる合成ゴム, シスポリブタジエンゴム, ステレン-ブタジエンブロック共重合ゴムのとき溶液重合によつて得られる合成ゴム, その他にイソブレン系ゴム, イソブチレン-イソブレン共重合ゴム(ブチルゴム), アルフィンゴム, プロピレンオキサイド-アリルグリシジルエーテル共重合ゴム, アクリル酸エステル-ジエンゴム, エチレン-プロピレン-ジエン三元系ゴムならびに天然ゴムおよびその塩素化合物があげられる。これらのゴムは単独で使用してもよく, 併用してもよい。

エビハロヒドリン系共重合弾性体またはエビハロヒドリン三元系弾性体と上記他の弾性体の配合割合は得られる共加硫物の用途および他の弾性体の種類により異なるが, 一般にはエビハロヒドリン系弾性体99~20重量部に対し, 他の弾性体は1~80重量部である。エビハロヒドリン系弾性体の配合割合が多い場合は, 耐油性, 耐寒性, 耐ガス透過性および耐熱性がすぐれ, これに対し少ない場合は, 引張特性, 加硫特性および耐摩耗性がす

ぐれている。

また加硫剤として硫黄のかわりに、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラサルファイドのごとき硫黄放出型の化合物を使用してもよい。これらの硫黄放出型の化合物による無硫黄加硫は共加硫重合体の耐熱性、耐老化性などを向上させる結果が得られる。また、本発明の共加硫物が主として使用される特殊な用途として使用されるものは少量の硫黄を配合するものであり、硫黄放出型の化合物が硫黄と併用されて特に良好な結果を得ることができる。

加硫剤である硫黄および／または硫黄放出型化合物と併用される加硫促進剤としてはスルフェンアミド系化合物およびジチオカルバメート系化合物であり、スルフェンアミド系化合物としては、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミドおよびN-1-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミドがあげられ、ジチオカルバメート系化合物としては、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸

亜鉛、ジ- α -ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジチオカルバミン酸銅およびジチオカルバミン酸カドミウムなどがあげられる。

硫黄および／または硫黄放出型化合物ならびに上記加硫促進剤の配合割合は弾性体、加硫剤および加硫促進剤の種類、エビハロヒドリン系弾性体とその他の弾性体の混合割合ならびに加硫により得られる共加硫物の用途により異なるけれども、一般にはエビハロヒドリン系弾性体とその他の弾性体との合計量100重量部に対し、硫黄および／または硫黄放出型化合物は加硫する硫黄の量に換算して0.1~5.0重量部、好ましくは0.2~3.0重量部であり、最適には0.5~2.0重量部であり、加硫促進剤は0.1~2.0重量部、好ましくは0.1~5.0重量部であり、最適には0.2~4.0重量部である。

前記加硫促進剤は単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

その他の配合薬品の種類および添加量は得られる共加硫物の用途により異なるけれども、一般には、光（紫外線）、酸素、オゾンおよび熱に対す

る安定剤、加工助剤、可塑剤、充填剤、補強剤、離染化剤、顔料（着色剤）ならびに発泡剤があげられる。さらに、高い温度で加硫する場合または比較的高い温度において共加硫物を使用する場合発生する塩化水素の捕捉剤または塩化水素の発生抑制剤としてマグネシウム、亜鉛、鉛、錫、アルミニウム、カルシウム、バリウム、カドミウムおよびアンチモンのごとき金属の化合物（たとえば、酸化物、有機カルボン酸塩、亜りん酸塩、炭酸塩）を添加することが望ましい。しかし酸塩基は脱塩化水素を促進するため好ましくない。

本発明方法を実施する方法は、一般のゴム工業において用いられている方法を適用すればよく、特殊な混練および加硫方法を適用する必要はない。混練方法としては前記エビハロヒドリン系共重合弾性体またはエビハロヒドリン三元系弾性体とその他の弾性体に硫黄、加硫促進剤およびその他の配合薬品を同時に混合してもよく、また別々に配合してもよい。またエビハロヒドリン系共重合弾性体もしくはエビハロヒドリン三元系弾性体また

はその他の弾性体にそれぞれ硫黄および／または硫黄放出型化合物、加硫促進剤およびその他の配合薬品をあらかじめ別々に配合し、その配合物を後に混練してもよい。

配合および混練の方法としてはロールミル、パンバリーミキサーのごとき装置を使用する機械的混合方法ならびに溶液ブレンドおよびエマルジョン共沈法などがあげられる。

上記の方法で得られる配合物は一般には120~250℃の温度で共加硫される。250℃以上では弾性体が分解するため好ましくない。また120℃以下では共加硫が不完全である。

また共加硫は実際には一般のゴムにおいて使用されているプレス加圧機、押出機、射出成形機、トランスファー成形機および積層物製造用加硫装置のごとき装置を使用して容易に行なうことができる。

本発明方法で得られる共加硫物は耐油性、耐熱性、耐ガス透過性、耐オゾン性および低電特性がすぐれた弾性体であるばかりでなく、エビハロヒ

ドリン系弾性体の欠点である加硫特性、圧縮永久歪および耐摩耗性も改良されているため、工業上有用な弾性体である。その用途としては、車輛用チューブ、チューブレスタイヤ、引布、耐油ホース、フロン用ホース、ゴムライニング、ガスケット、印刷用ロール、パッキング、リング、オイルシール、密封、ダストカバー、ダイヤフラムおよび耐油性ロールなどがあげられる。

以下、本発明を実施例でさらに詳しく説明する。

なお、実施例および比較例において引張強度および伸びは JIS K6301 の方法にもとづいて測定した。硬度は JIS K6301 の方法にもとづいて測定した。耐油試験は JIS K6301 の方法にもとづいて ASTM# 3 油中にて 100℃ において 70 時間後の体積変化率を求めた。圧縮永久歪は JIS K6301 の方法にもとづき 100℃ において 70 時間経過後に測定した。なお、圧縮永久歪用サンプルは 155℃ において 45 分間加硫を行なった。老化試験は 150℃ でギヤー老化試験機を用いて老化試験を行なつた。

ジブチルジチオカルバメート（老化防止剤 NBC）1 重量部を加え、左右に 6 回切り返しを行なった。この混合物をロールミルから切り離し、ロール間けき 0.75mm としてその間に混合物を通過させ、分散を行なり操作を 10 回繰返した後、シーティングを行なった。得られた厚み 22mm のシートより適当な部分を切り取り、155℃ にて 30 分間熱加圧プレスで金属製金型により加硫反応を行なった。その結果、得られた共加硫物の引張強度は 172 kg/cm² であり、伸びは 290% であり、硬度は 75 であつた。耐油試験は 10% であり、70 時間経過後の圧縮永久歪は 365% であり、ぜい化点は -33℃ であつた。

比較例 1

弾性体として CHT のみ（100 重量部）を用いた場合は、混合方法および加硫方法は実施例 1 と同様に行なつた。得られた共加硫物の引張強度は 166 kg/cm² であり、伸びは 290% であつた。硬度は 77 であり、耐油試験は 7% であつた。70 時間経過後の圧縮永久歪は 641% であり、ぜい化点は -57℃ であつた。

た。300% モジュラスは JIS K6301 の方法にもとづいて測定した。またぜい化点は JIS K6301 の衝撃脆化試験法にもとづいて測定した。

実施例 1

エビクロルヒドリン（50.4 モル%）、エチレンオキサイド（44.6 モル%）およびアリルグリシジルエーテル（50 モル%）からなる三元系弾性体（以下「CHT」と云う）（ポリマームーニー粘度 ML₁₊₄ 66（100℃））50 重量部ならびにアクリロニトリル含有量 40% のアクリロニトリル-ブタジエンゴム（以下「NBR」と云う）（日本ゼオン社製、商品名 ハイカー 1041、ポリマームーニー粘度 ML₁₊₄ 82（100℃））50 重量部を二本のロールミル（ロール温度 70℃）で 20 分間混練した。その配合物に硫黄 0.6 重量部、ステアリン酸亜鉛 1 重量部、酸化マグネシウム 5 重量部、カーボンブラック（FEF）50 重量部、テトラメチルチウラムジスルフィド（硫黄放出型化合物 TT）2 重量部、シクロヘキシル-ベンゾチアジルスルフェンアミド（加硫促進剤 CZ）1 重量部およびニッケル

比較例 2

弾性体として NBR のみ（100 重量部）を用いた場合は、混合方法および加硫方法は実施例 1 と同様に行なつた。得られた共加硫物の引張強度は 202 kg/cm² であり、伸びは 370% であつた。硬度は 71 であり、耐油試験は 7% であつた。70 時間経過後の圧縮永久歪は 270% であり、ぜい化点は -19℃ であつた。

実施例 2

実施例 1 において使用した CHT 90 重量部および NBR 10 重量部を用いた場合は、実施例 1 と同様に行なつた。得られた共加硫物の引張強度は 172 kg/cm² であり、伸びは 300% であつた。硬度は 74 であり、耐油試験は 8% であつた。また 70 時間経過後の圧縮永久歪は 593% であつた。

実施例 3

実施例 1 において使用した CHT を 80 重量部および NBR 20 重量部を用いた場合は、実施例 1 と同様に行なつた。得られた共加硫物の引張強度は 165 kg/cm² であり、伸びは 290% であつた。

つた。硬度は75であり、耐油試験は10多であつた。また70時間経過後の圧縮永久歪は57.2多であつた。

実施例 4

実施例1において使用したCHTを70重量部およびNBR 50重量部を用いたほかは、実施例1と同様に混練し、加硫を行なつた。得られた共加硫物の引張強度は170kg/cm²であり、伸びは260多であつた。硬度は74であり、耐油試験は9多であつた。70時間経過後の圧縮永久歪は44.5多であり、ゼイ化点は-44℃であつた。

実施例 5

実施例1において使用したCHTを30重量部およびNBRを70重量部を用いたほかは、実施例1と同様に混練し、加硫を行なつた。得られた共加硫物の引張強度は184kg/cm²であり、伸びは310多であつた。硬度は72であり、耐油試験は10多であつた。時間経過後の圧縮永久歪は30.0多であり、ゼイ化点は-26℃であつた。

実施例 6

実施例1において使用した加硫促進剤のかわり

た。得られた共加硫物の引張強度は195kg/cm²であり、伸びは310多であり、硬度は76であつた。70時間経過後の圧縮永久歪は32.0多であつた。

実施例 8

実施例7において使用した溶液重合ランダムステレン-ブタジエン共重合ゴムのかわりに、エチレン-プロピレニ-ジエン三元系弾性体(プロピレン含有量43重量多、第三成分エチリデンノルボルネン、炭素価26、ポリマームーニー粘度、ML₁₊₄ 83(100℃)、以下「EPDM」と云う)を用い、またカーボンブラック HAFのかわりに、カーボンブラック(PFP)を用いたほかは、実施例7と同様にシートを作成し、そのシートを実施例7と同様に加硫を行なつた。得られた共加硫物の引張強度は202kg/cm²であり、伸びは300多であり、硬度は73であり、70時間経過後の圧縮永久歪は49.3多であつた。

実施例 9

実施例7において使用した溶液重合ランダムステレン-ブタジエン共重合ゴムのかわりに、結合

性、テトラメチルチウラムジスルフィド1重量部およびジメチルジチオカルバメート1.5重量部を添加したほかは、混合方法および加硫方法を実施例1と同様に行なつた。得られた共加硫物の引張強度は157kg/cm²であり、伸びは250多であつた。硬度は78であり、耐油試験は10多であつた。70時間経過後の圧縮永久歪は34.2多であつた。

実施例 7

実施例1において使用したCHT 50重量部ならびに結合ステレン量25重量多のステレン-ブタジエン溶液法ランダム共重合ゴム(AAケミカル社製商品名 ソルブレン 1204 ポリマームーニー粘度 ML₁₊₄ 48(100℃)) 50重量部を実施例1と同様に混練した。得られた配合物にカーボンブラック(HAF) 50重量部、酸化マグネシウム5重量部、硫黄0.6重量部、硫黄放出型化合物TT 2重量部、加硫促進剤CZ 1重量部、ステアリン酸亜鉛1重量部および老化防止剤として、老化防止剤 Nbc 1重量部を加え、実施例1と同様にシートを作成した。このシートを実施例1と同様に加硫を行なつ

た。ステレン量25重量多のステレン-ブタジエンプロック共重合ゴム(AAケミカル社製、商品名 ソルブレン 1205、ポリマームーニー粘度 ML₁₊₄ 47(100℃))を用い、また老化防止剤として、2,2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-第三ブチルフェノール)を用いたほかは、実施例7と同様にシートを作成した。このシートを実施例7と同様に加硫を行なつた。得た共加硫物の引張強度は175kg/cm²であり、伸びは330多であり、硬度は76であり、70時間経過後の圧縮永久歪は42.7多であつた。

実施例 10

実施例9において使用したステレン-ブタジエンプロック共重合ゴムのかわりに、ポリブタジエンゴム(日本合成ゴム社製、商品名 JSR BRO1)を用いたほかは、実施例9と同様にシートを作成した。そのシートを実施例9と同様に加硫を行なつた。得られた共加硫物の引張強度は153kg/cm²であり、伸びは260多であり、硬度は75であり、70時間経過後の圧縮永久歪は29.0多であつた。

を実施例1と同様に加硫を行なった。4付
得られた共加硫物の引張強度は137kg/cm²であり、
伸びは350%であり、硬度は70であり、70時間経
過後の圧縮永久歪は333%であった。

実施例 11

実施例6において使用した硫黄放出型化合物TT
および加硫促進剤PZのかわりに、35重量部の加
硫促進剤CZを用いた場合は実施例6と同様に混
練し、シートを作成した。このシートを実施例11
と同様に加硫を行なった。共加硫物の引張強度は
140kg/cm²であり、伸びは290%であり、硬度は75
であり、70時間経過後の圧縮永久歪は398%であ
った。

実施例 12

実施例6において使用した硫黄を0.2重量部、硫
黄放出型化合物TTを25重量部および加硫促進剤P
Zのかわりに、25重量部の加硫促進剤CZにかえ
た場合は、実施例6と同様に混練し、シートを作
成した。このシートを実施例11と同様に加硫を行
なった。得られた共加硫物の引張強度は140kg/cm²

得られた共加硫物の引張強度は137kg/cm²であり、
伸びは300%であり、硬度は72であり、70時間経
過後の圧縮永久歪は502%であった。

実施例 15

エビタロールヒドリン(93モル%)およびアリル
グリシジルエーテル(7モル%)からなる二元系
弾性体(以下「CHA」と云う)50重量部と実施例
1において使用したNBR 50重量部、カーボンブラ
ックPEF 50重量部、ステアリン酸亜鉛1重量部、
酸化マグネシウム5重量部、硫黄0.6重量部、硫黄
放出型化合物TT 2重量部、加硫促進剤CZ 1重
量部および老化防止剤NBC 1重量部を実施例1と
同様に混練し、シートを作成した。このシートを
実施例1と同様に加硫を行なった。得られた共加
硫物の引張強度は196kg/cm²であり、伸びは240%
であった。硬度は76であり、70時間経過後の圧縮
永久歪は360%であった。またこの共加硫物を
150℃の温度で24時間老化試験を行なった。試験
後の共加硫物の引張強度は181kg/cm²(保持率は
92.5%)であり、伸びは120%(保持率は50%)

であり、伸びは290%であり、硬度は75であり、
70時間経過後の圧縮永久歪は396%であった。

実施例 13

実施例6において使用した硫黄を配合せず、そ
のかわりに硫黄放出型化合物TTを5重量部およ
び加硫促進剤PZのかわりに、25重量部の加硫促
進剤CZにかえた場合は、実施例6と同様に混練
し、シートを作成した。このシートを実施例11と
同様に加硫を行なった。得られた共加硫物の引張
強度は126kg/cm²であり、伸びは320%であり、
硬度は70であり、70時間経過後の圧縮永久歪は
420%であった。

実施例 14

実施例13において使用した加硫促進剤CZを2
重量部に、また硫黄放出型化合物TTのかわりに
4重量部のジペンタメチレンテトラチオラソ
ラニド(大内新興社製、商品名 ノクセラー
TRA、硫黄放出型化合物TRA)にかえた場合は、
実施例13と同様に混練し、シートを作成した。こ
のシートを実施例14と同様に加硫を行なった。

であり、硬度は85(変化は+9%)であった。

実施例 16

実施例15において使用したNBRのかわりに、実
施例10において使用したEPDMを用いた場合は、
実施例15と同様に混練し、シートを作成した。こ
のシートを実施例16と同様に加硫を行なった。得
られた共加硫物の引張強度は215kg/cm²であり、伸
びは370%であり、硬度は79%であった。70時間
経過後の圧縮永久歪は503%であった。

比較例 3

実施例1において使用したCHT 50重量部、
NBR 50重量部、カーボンブラックPEF 50重量部、
ステアリン酸亜鉛0.5重量部、ステアリン酸0.5重
量部、四三酸化鉛25重量部、酸化亜鉛25重量部、硫
黄1.5重量部、2-メルカプトイミダゾリン1.5重
量部および老化防止剤NBC 1重量部を実施例1と
同様に混練し、シートを作成した。このシートを
実施例1と同様に加硫を行なった。得られた共加
硫物の圧縮永久歪は69.5%であった。

比較例 4

比較例3において使用したCHTのかわりに、実施例15において使用したCHAを用いた場合は、比較例3と同様に混練し、シートを作成した。得られた共加硫物の引張強度は226 kg/cm^2 であり、伸びは270%であつた。硬度は74であり、圧縮永久歪は685%であつた。さらにこの共加硫物を150℃において24時間老化試験を行なつた。試験後の共加硫物の引張強度は106 kg/cm^2 （保持率は47%）であり、伸びは90%（保持率は33%）であり、硬度は88（変化は+12）であつた。

実施例 17

実施例1において使用した加硫促進剤CZの配合量を4重量部にかえた場合は、実施例1と同様に混練し、シートを作成した。このシートを実施例1と同様に加硫を行なつた。得られた共加硫物の引張強度は186 kg/cm^2 であり、伸びは330%であつた。硬度は75であり、圧縮永久歪は545%であつた。

実施例 18

実施例15において使用した硫黄の配合量を2重量部にかえた場合は、実施例15と同様に混練し、

の引張強度は180 kg/cm^2 であり、伸びは390%であつた。硬度は74であり、圧縮永久歪は781%であつた。この共加硫物を150℃において72時間老化試験を行なつた。試験後の共加硫物の引張強度は42 kg/cm^2 であり、伸びは120%であり、硬度は90であつた。

比較例 7

実施例16において使用した硫黄の配合量を6重量部にかえた場合は、実施例15と同様に混練し、シートを作成した。このシートを実施例15と同様に加硫を行なつた。得られた共加硫物の引張強度は235 kg/cm^2 であり、伸びは110%であつた。硬度89であり、圧縮永久歪は770%であつた。この共加硫物を150℃において72時間老化試験を行なつた。試験後の共加硫物の引張強度は61 kg/cm^2 であり、伸びは30%であり、硬度は96であつた。

比較例 8

実施例15において使用した加硫促進剤CZの配合量を80重量部にかえた場合は、実施例15と同様に混練し、シートを作成した。このシートを実施

シートを作成した。このシートを実施例16と同様に加硫を行なつた。得られた共加硫物の引張強度は196 kg/cm^2 であり、伸びは190%であつた。

硬度は80であり、圧縮永久歪は510%であつた。

比較例 5

実施例1において使用した硫黄の配合量を6重量部にかえた場合は、実施例1と同様に混練し、シートを作成した。このシートを実施例1と同様に加硫を行なつた。得られた共加硫物の引張強度は220 kg/cm^2 であり、伸びは120%であり、硬度は88であつた。70時間経過後の圧縮永久歪は756%であつた。さらにこの共加硫物を150℃において72時間老化試験を行なつた。試験後の共加硫物の引張強度は28 kg/cm^2 であり、伸びは50%であり、硬度は94であつた。

比較例 6

実施例1において使用した加硫促進剤CZの配合量を80重量部にかえた場合は、実施例1と同様に混練し、シートを作成した。このシートを実施例1と同様に加硫を行なつた。得られた共加硫物

例15と同様に加硫を行なつた。得られた共加硫物の引張強度は179 kg/cm^2 であり、伸びは380%であつた。硬度は75であり、圧縮永久歪は735%であつた。この共加硫物を150℃において72時間老化試験を行なつた。試験後の共加硫物の引張強度は30 kg/cm^2 であり、伸びは200%であり、硬度は85であつた。

出 願 人 昭和電工株式会社

代 理 人 弁 理 士 鈴木 杏一

5. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
- (2) 願 書 副 本 1 通
- (3) 委 任 状 1 通

6. 前記以外の発明者

住所 神奈川県横浜市港北区仲平原
1-5-5 昭和電工砂通寺社宅
氏名 本 山 公 雄
住所 東京都目黒区下目黒5丁目34番9号
氏名 樋 口 秀 臣